

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 4月28日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-130609

出 願 人
Applicant(s):

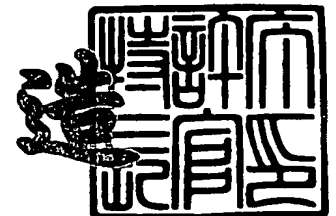
大日本印刷株式会社



2001年 4月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3030998

【書類名】 特許願

【整理番号】 DN0M402U

【提出日】 平成12年 4月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G09F 9/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 利根 哲也

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 大滝 浩幸

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 植田 健治

【特許出願人】

 【識別番号】 000002897

 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095120

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 内田 亘彦

【選任した代理人】

 【識別番号】 100088041

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 阿部 龍吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100092495

【弁理士】

【氏名又は名称】 蛭川 昌信

【選任した代理人】

【識別番号】 100092509

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 博樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100095980

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅井 英雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100094787

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 健二

【選任した代理人】

【識別番号】 100097777

【弁理士】

【氏名又は名称】 菫澤 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100091971

【弁理士】

【氏名又は名称】 米澤 明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014926

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004649

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色ホログラム転写箔

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 上層から下層に向かって、基材、該基材と剥離可能に積層され、硬化した樹脂層内に体積ホログラムを有する体積ホログラム層、水性ヒートシール剤からなる無着色ヒートシール層、溶剤型ヒートシール剤からなる着色ヒートシール層とが順次積層されたことを特徴とする着色ホログラム転写箔。

【請求項 2】 上層から下層に向かって、基材、剥離性保護層、硬化した樹脂層内に体積ホログラムを有する体積ホログラム層、水性ヒートシール剤からなる無着色ヒートシール層、溶剤型ヒートシール剤からなる着色ヒートシール層とが順次積層されたことを特徴とする着色ホログラム転写箔。

【請求項 3】 上層から下層に向かって、基材、剥離性保護層、硬化した樹脂層内に体積ホログラムを有する体積ホログラム層、水性ヒートシール剤からなる無着色ヒートシール層、溶剤型ヒートシール剤からなる着色ヒートシール層、剥離性シートとが順次積層されたことを特徴とする着色ホログラム転写箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、体積ホログラムが着色ヒートシール層を伴って被着体に貼着される着色ホログラム転写箔に関し、コントラストの高いホログラム画像を与え、しかも、着色されたヒートシール層における着色成分の体積ホログラム層への影響を防止できる着色ホログラム転写箔に関する。

【0002】

【従来の技術】

体積ホログラムは、情報を厚み方向に記録でき、また、立体的な画像の記録・再生が可能な手段である。体積ホログラムの製造方法自体は知られているが、製造に際しては光学機器を使用した精密な作業を要するため、体積ホログラムの模倣は困難であり、身分証明書、銀行カード等の模倣防止に利用されている。さらに、体積ホログラムは、光の干渉色で表現されるため、他の画像形成手段では得

られにくい外観を有している。

【 0 0 0 3 】

体積ホログラムの持つ上記の特性を利用する意味で、フィルム状の体積ホログラムに接着剤を適用して粘着ラベルの形にしたホログラム粘着ラベルを種々の被着体に貼ることが行なわれているが、体積ホログラム層と被着体との間に着色層を介在させるとホログラム画像のコントラストが高くなり、視認性が増大する。

【 0 0 0 4 】

製造工程上、体積ホログラム層自体には着色が困難であるため、別の着色層を積層することが検討され、例えば本出願人は特願平 1 0 - 2 7 8 4 9 3 号、特願平 1 1 - 3 2 4 9 8 0 号において、着色粘着剤層を使用することを提案したが、着色成分の体積ホログラム層への影響をより一層防止できる着色ホログラム転写箔が求められている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、コントラストの高いホログラム画像を与え、しかも、着色ヒートシール層における着色成分の体積ホログラム層への影響を確実に防止できる着色ホログラム転写箔の提供を課題とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明の着色ホログラム転写箔は、上層から下層に向かって、基材、該基材と剥離可能に積層され、硬化した樹脂層内に体積ホログラムを有する体積ホログラム層、水性ヒートシール剤からなる無着色ヒートシール層、溶剤型ヒートシール剤からなる着色ヒートシール層とが順次積層されたことを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

本発明の着色ホログラム転写箔は、上層から下層に向かって、基材、剥離性保護層、硬化した樹脂層内に体積ホログラムを有する体積ホログラム層、水性ヒートシール剤からなる無着色ヒートシール層、溶剤型ヒートシール剤からなる着色ヒートシール層とが順次積層されたことを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

本発明の着色ホログラム転写箔は、上層から下層に向かって、基材、剥離性保護層、硬化した樹脂層内に体積ホログラムを有する体積ホログラム層、水性ヒートシール剤からなる無着色ヒートシール層、溶剤型ヒートシール剤からなる着色ヒートシール層、剥離性シートとが順次積層されたことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

図1は本発明の着色ホログラム転写箔の一例の断面を示す図で、図中1は着色ホログラム転写箔、2は体積ホログラム層、3は無着色ヒートシール層、4は着色ヒートシール層、5は剥離性シート、6は剥離性保護層、7は基材である。

【 0 0 1 0 】

体積ホログラム層2は、物体光と参照光との干渉光を干渉縞の間隔よりも十分に厚い感光材料に記録したもので、物体の3次元構造がそのまま記録されたものである。この体積ホログラム層2を形成するには、支持体フィルム上に体積ホログラム形成用材料を積層したものに対し、直接、物体光と参照光との干渉光を記録するか、あるいは、体積ホログラムの原版を密着露光することにより複製して得るものであり、工業的には後者の方法による。

【 0 0 1 1 】

体積ホログラム形成用材料を塗布するための支持体フィルムとしては、厚さ1 μm ~ 1 mm、好ましくは10 μm ~ 100 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（通称：PETフィルム）、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、アクリルフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム等を用いる。支持体フィルムとしては透明性が高く、平滑性が高いフィルムを使用することが望ましい。

【 0 0 1 2 】

体積ホログラム形成用材料としては、銀塩材料、重クロム酸ゼラチン乳剤、光重合性樹脂、光架橋性樹脂等の公知の体積ホログラム記録材料がいずれも使用可能であるが、生産の効率上、マトリックスポリマー、光重合可能な化合物、光重合開始剤および増感色素、さらに必要に応じて添加される可塑剤、界面活性剤からなる乾式の体積位相型ホログラム記録用途の感光性材料を体積ホログラム形成

用材料として使用することが好ましい。

【0013】

バインダー樹脂であるマトリックス・ポリマーとしては、ポリメタアクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリビニルアルコールまたはその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロプレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする共重合体等、またはそれらの混合物が用いられる。

【0014】

マトリックス・ポリマーとして、より好ましくはポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリビニルアルコール、またポリビニルアルコールの部分アセタール化物であるポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等、またはそれらの混合物が挙げられる。

【0015】

記録されたホログラムの安定化工程として加熱によるモノマー移動の工程があるが、そのためにはこれらのマトリックス・ポリマーは、好ましくはガラス転移温度が比較的低温、モノマー移動を容易にするものであることが必要である。

【0016】

光重合可能な化合物としては、後述するような1分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する光重合、光架橋可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマー、及び、それらの混合物が挙げられ、例えば不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物が挙げられる。

【0017】

不飽和カルボン酸のモノマーの具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、及びそれらのハロゲン置換不飽和カルボン酸、例えば、塩素化不飽和カルボン酸、臭素化不飽和カルボン酸、フッ素化不飽和カルボン酸等が挙げられる。不飽和カルボン酸の塩としては前述の酸のナトリウム塩及びカリウム塩等がある。

【0018】

また、光重合可能な化合物である、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルに分類できるものとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-（p-クロロフェノキシ）エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、ビスフェノールAの（2-アクリロキシエチル）エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、2-（1-ナフチルオキシ）エチルアクリレート、o-ビフェニルメタクリレート、o-ビフェニルアクリレー

トなどである。

【0019】

光重合可能な化合物である、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例のうち、メタクリル酸エステルに分類できるものとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス-〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(アクリルオキシエトキシフェニル)ジメチルメタン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、メタクリル酸-2-ナフチル等がある。

【0020】

光重合可能な化合物である、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例のうち、イタコン酸エステルに分類できるものとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げられる。

【0021】

光重合可能な化合物である、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例のうち、クロトン酸エステルに分類できるものとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等が挙げられる。

【0022】

光重合可能な化合物である、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例のうち、イソクロトン酸エステルに分類できるものとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。

【0023】

光重合可能な化合物である、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例のうち、マレイン酸エステルに分類できるものとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

【0024】

光重合可能な化合物である、ハロゲン化不飽和カルボン酸としては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、メタクリル酸-2, 4, 6-トリブロモフェニル、ジブロモネオペンチルジメタクリレート（商品名：NKエステルDBN、新中村化学工業（株）製）、ジブロモプロピルアクリレート（商品名：NKエステルA-DBP、新中村化学工業（株）製）、ジブロモプロピルメタクリレート（商品名：NKエステルDBP、新中村化学工業（株）製）、メタクリル酸クロライド、メタクリル酸-2, 4, 6-トリクロロフェニル、p-クロロスチレン、メチル-2-クロロアクリレート、エチル-2-クロロアクリレート、n-ブチル-2-クロロアクリレート、トリブロモフェノールアクリレート、テトラブロモフェノールアクリレート等が挙げられる。

【0025】

また、光重合可能な化合物である、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドモノマーの具体例としてはメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6

ーヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

【0026】

光重合可能な化合物のその他の例としては、特公昭48-41708号公報に記載された一分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、下記一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{OH}$ (式中R、R'は水素或いはメチル基を表す。)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0027】

また、特開昭51-37193号公報に記載されたウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報にそれぞれ記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸等の多官能性のアクリレートやメタクリレートを挙げる事ができる。

【0028】

さらに、日本接着協会誌V o 1. 20、N o 7、300~308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0029】

光重合可能な化合物のその他の例で、リンを含むモノマーとしては、モノ(2-アクリロイロキシエチル)アシッドフォスフェート(商品名:ライトエステルPA、共栄社油脂化学工業(株)製)、モノ(2-メタクリロイロキシエチル)アシッドフォスフェート(商品名:ライトエステルPM、共栄社油脂化学工業(株)製)が挙げられ、またエポキシアクリレート系である商品名:リポキシVR-60(昭和高分子(株)製)、商品名:リポキシVR-90(昭和高分子(株)製)等が挙げられる。

【0030】

また、光重合可能な化合物のその他の例として、商品名:NKエステルM-2

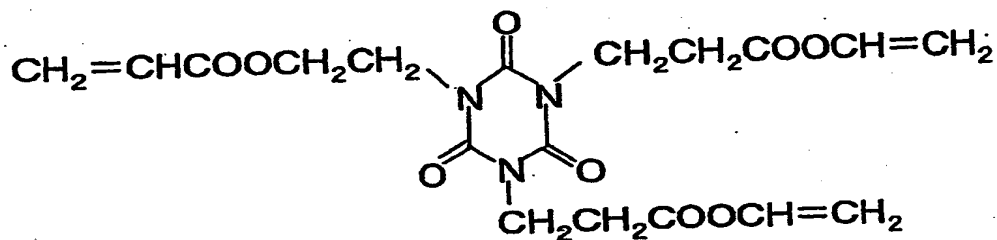
30G（新中村化学工業（株）製）、商品名：NKエステル23G（新中村化学工業（株）製）も挙げられる。

【0031】

更に、下記の構造式を有するトリアクリレート類（東亜合成化学工業（株）製、商品名、アロニックス M-315）、

【0032】

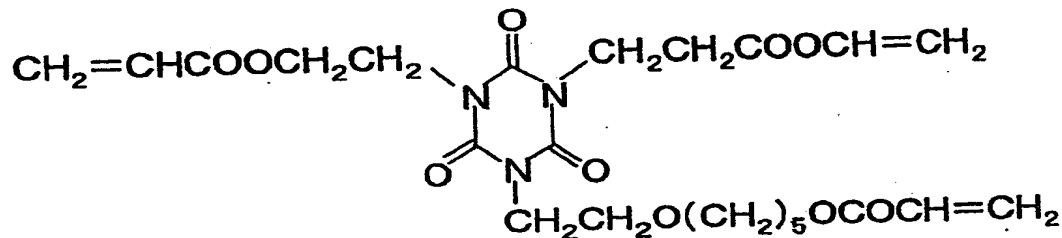
【化1】



下記の構造式を有するトリアクリレート類（東亜合成化学工業（株）製、商品名、アロニックス M-325）

【0033】

【化2】



また、2, 2'-ビス（4-アクリロキシ・ジエトキシフェニル）プロパン（新中村化学（株）製、商品名、NKエステル A-BPE-4）、テトラメチロールメタンテトラアクリレート（新中村化学（株）製、商品名、NKエステル A-TMMT）等が挙げられる。

【0034】

次に、開始剤系における光重合開始剤としては、1, 3-ジ（t-ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス（t-ブチ

ルジオキシカルボニル) ベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、また、イミダゾール二量体類等が例示される。光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。例えば有機過酸化物系にあっては紫外線照射することにより容易に分解されるので好ましい。

【0035】

増感色素としては、350～600 nmに吸収光を有するチオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサントレン系色素、キサントレン系色素、オキソノール系色素、シアニン染料、ローダミン染料、チオピリリウム塩系色素、ピリリウムイオン系色素、ジフェニルヨードニウムイオン系色素等が例示される。なお、350 nm以下、または600 nm以上の波長領域に吸収光を有する増感色素であってもよい。

【0036】

上記したマトリックスポリマー(バインダー樹脂)、光重合可能な化合物、光重合開始剤及び増感色素とからなる、体積ホログラム形成用材料の配合比は次の通りである。

【0037】

光重合可能な化合物はバインダー樹脂100重量部に対して1重量部～100重量部、好ましくは5重量部～10重量部の割合で使用される。

【0038】

光重合開始剤は、バインダー樹脂100重量部に対して1重量部～10重量部、好ましくは5重量部～10重量部の割合で使用される。

【0039】

増感色素は、バインダー樹脂100重量部に対して0.01重量部～1重量部、好ましくは0.01重量部～0.5重量部の割合で使用される。

【0040】

その他、体積ホログラム形成用材料の成分としては、例えば可塑剤、グリセリ

ン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及び各種の非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

体積ホログラム形成用材料は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、またはそれらの混合溶剤を使用し、固型分15%~25%の塗布液とされる。

【 0 0 4 2 】

これらの塗布液を使用し、支持体フィルムが枚葉（1枚毎のシート）の状態で塗布するのであれば、バーコート、スピンコート、又はディッピング等により、支持体フィルムがロール状の長尺の状態で塗布するのであれば、グラビアコート、ロールコート、ダイコート、又はコンマコート等により塗布を行なって、いずれも塗布を行なった後、塗布液に合わせた乾燥ないし硬化の手段を用いて固化させる。このようにして得られる体積ホログラム形成用材料の厚みは0.1 μm ~50 μm 、好ましくは5 μm ~20 μm である。

【 0 0 4 3 】

このような、ホログラム記録材料としては、例えばデュポン社製のオムニデックス352、706が市販されており、利用できる。

【 0 0 4 4 】

支持体フィルム上に塗布して得られる体積ホログラム形成用材料の上には、ホログラム情報を露光するまでの間、カバー用のフィルムを貼っておいてもよい。カバー用のフィルムとしては厚さ1 μm ~1 mm、好ましくは10 μm ~100 μm のPETフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、アクリルフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム等の透明性が高く、平滑性が高いフィルムをゴムローラー等で貼り合わせるとよい。

【 0 0 4 5 】

カバー用には、上記のような透明樹脂フィルムを貼る替わりに、トリアセチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート等のフィルム形成性のある材料を溶解した塗料をスピコート等により塗布して、被膜を形成してもよい。

【 0 0 4 6 】

支持体フィルム上の体積ホログラム形成材料には、カバー用フィルムがある場合には、そのまま、あるいはカバー用フィルムを剥がしてから、支持体フィルム側から、直接、2光束のレーザー光、例えばアルゴンレーザー（波長514.5nm）、クリプトンレーザー（波長647nm）等を使用して物体光と参照光との干渉光を記録するか、あるいは保護フィルムを剥がしてから、体積ホログラム形成用材料に直接、体積ホログラムの原版を密着し、体積ホログラム形成用材料の支持体フィルム側からアルゴンレーザー（波長514.5nm）を入射し、原版からの反射光と入射した光との干渉縞を記録し、体積ホログラムの情報を与える。光源として476.5nm、532nm、および647nmの波長の輝線のレーザー光を使用して記録することにより、フルカラーホログラムを得ることができる。

【 0 0 4 7 】

記録後、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光源から、0.1～10,000mJ/cm²、好ましくは10～1,000mJ/cm²の紫外線照射により光重合開始剤を分解する工程、及び加熱処理、例えば120℃で24分の加熱により、光重合可能な化合物を拡散移動させる工程を順次経て、安定な体積ホログラムとする。

【 0 0 4 8 】

なお、本発明における体積ホログラム層2は、ホログラム画像の色を別にする、無色透明か、種々の要因により若干着色していても、透明性を有し、また、十分な可視光透過性を有している。

【 0 0 4 9 】

以上のプロセスで得られる体積ホログラム層2は、体積ホログラムを樹脂層内

に有する体積ホログラム層が支持体フィルムと積層した構造である。支持体フィルムは体積ホログラム層が形成された時点で剥がしてもよく、あるいは、以降の加工工程で体積ホログラム層 2 の露出面が傷付いたり汚染したりするのを防止する目的で、そのまま付着させておき、加工の必要のあるときに剥がして除去するか、製品とする直前に剥がすとよい。あるいは支持体フィルムをそのまま製品上に残しておき、本発明の着色ホログラム転写箔を被着体に貼った時点で剥がすようにしてもよい。

【0050】

上記したような体積ホログラム層 2 は、支持体フィルム上に体積ホログラム記録材料を塗布した後、物体からの光の波面に相当する干渉縞が透過率変調、屈折率変調の形で層内に記録されたもので、複製に際しても、体積ホログラム原版を密着させて露光現像することにより容易に作成できる利点を有するものである。

【0051】

無着色ヒートシール層 3 は、上記のようにして得られる体積ホログラム層 2 と次に説明する着色ヒートシール層 4 とを接着させるためのものであって、水性ヒートシール剤が使用されて形成される。水性ヒートシール剤としては例えば酢ビ共重合ポリオレフィンである三井化学（株）製「V-100」、「V-200」、また、エチレン酢ビ共重合樹脂である中央理化学工業（株）製の「EC-1700」、「MC-3800」、「MC-4400」、「HA-1100」、エチレンメチルメタクリレート（EMMA）共重合樹脂である中央理化学工業（株）製の「AC-3100」、ポリエステル系ウレタンであるDIC（株）製「AP-60LM」等が挙げられる。

【0052】

無着色ヒートシール層 3 は、水性ヒートシール剤を使用して形成されるので、着色ヒートシール層中に含まれる溶剤可溶性染料の移行がないため、結果として体積ホログラム層への染料移行防止層としての役割を果たす。無着色ヒートシール層は、水性ヒートシール剤を水等の水系溶剤に溶解してコンマコート、ダイコート、グラビアコート等により、乾燥膜厚 2 ～ 20 μm に塗布形成する。無着色ヒートシール層 3 は体積ホログラム層 2 上に直接に適用することも可能で

あるが、一時的キャリア上に塗布してから、塗布面を体積ホログラム層2に重ねて加圧してもよい。

【0053】

また、無着色ヒートシール層には体積ホログラム層の構成材料として記載した光重合可能な化合物や可塑剤、また、粘着付与剤（タッキファイヤー）や界面活性剤等を、そのヒートシール性や染料移行防止性を阻害しない範囲で添加すると、これらの添加成分は体積ホログラム層に移行し、体積ホログラム層を膨潤、または収縮作用を有するので、ホログラムから再生される画像情報の色みを制御することができる。

【0054】

着色ヒートシール層4は、上記の無着色ヒートシール層と被着体とを接着させるもので、溶剤型ヒートシール剤と着色剤とからなる。溶剤型ヒートシール剤としては、大日本インキ（株）製の塩酢ビ共重合樹脂である「A-100Z-4」、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂である「M-720AH」、アクリル系樹脂である「A-450A」、ポリエステル系樹脂である「A-928」が例示される。

【0055】

着色剤としては、顔料、染料の単独、または混合物が挙げられる。顔料としては、カーボンプラック、銅-鉄-マンガン、アニリンブラック等の黒色顔料、また、黒色以外のナフトールレッドF5RK、フタロシアニンブルー等の着色顔料、赤外線反射顔料を単独または混合して用いられる。

【0056】

顔料として、着色した赤外線反射顔料を使用すると、ホログラム記録層のバック層を可視光とは相違した状態に変化させることができ、例えば偽造防止や身分証明書等に利用することができる。顔料は、その平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下とするとよく、平均粒径が $10\mu\text{m}$ を越えると、無着色ヒートシール層表面の凹凸を来し、体積ホログラム層自体が軟質のためにホログラムに記録された干渉縞を乱す恐れがある。また、ホログラム画像が暗くなったり、斑状に抜けが発生するので好ましくない。結果として、無着色ヒートシール層

表面の表面平滑度が $\pm 0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $\pm 0.2 \mu\text{m}$ 以下となるようにするとよい。このような表面平滑度は、顔料を含有した着色ヒートシール層を表面平滑な剥離フィルム上に形成した後、その剥離フィルムを剥離し、剥離面から熱転写により無着色ヒートシール層上に積層することにより容易に達成することができる。

【0057】

また、染料としては、アシッドブラック、クロムブラック、リアテクティブブラック等の黒色染料、また、ディスパースレッド、カチオンブルー、カチオンイエロー等の染料が例示され、単独または混合して用いられる。

【0058】

顔料または染料は、着色ヒートシール層中に1重量%~40重量%、好ましくは10重量%~30重量%含有させるとよいが、含有割合が40重量%を越えるとヒートシール性が低下するので好ましくない。

【0059】

このようにして形成される着色ヒートシール層は、O. D. 値が、1.5以上、好ましくは1.9以上であるとよく、また、体積ホログラム層の回折波長の光を50%以上、好ましくは80%以上吸収するものとするときよく、これにより、コントラストに優れるホログラム画像とできる。

【0060】

着色ヒートシール層4は、顔料、染料を溶剤型ヒートシール剤と共に酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン等の溶媒に溶解、または分散した後、コンマコーター、ダイコーター、グラビアコーター等により乾燥膜厚 $5 \mu\text{m}$ ~ $100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ に塗布形成される。

【0061】

着色ヒートシール層4は、無着色ヒートシール層3上に直接塗布形成しても、一時キャリアに一旦形成してから適用してもよく、また、一時的キャリアに着色ヒートシール層4、無着色ヒートシール層3をこの順に形成したものを無着色ヒートシール層3側から体積ホログラム層2上に一度に重ねて貼り合わせもしくは転写してもよい。

【 0 0 6 2 】

着色ヒートシール層 4 上に設けられる剥離性シート 5 としては、通常使用される剥離紙の他に、ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム、もしくはポリプロピレン樹脂フィルム等をフッ素系離型剤、シリコン系離型剤等により離型処理して得た離型性フィルムを使用してもよい。なお、剥離性シート 5 を形成しなくても、シート状の着色ホログラム転写箔 1 を重ねたり、長い連続状のラベルを巻き取ったときに、着色ヒートシール層 4 と重なり合う別の着色ホログラム転写箔の上面とは接着性を有しない。ただ、剥離性シート 5 を積層した方が保管時に着色ヒートシール層 4 を確実に保護することができるので好ましいが、その必要がなければ不要としてもよい。

【 0 0 6 3 】

体積ホログラム層 2 上に形成される剥離性保護層 6 としては、体積ホログラム層 2 との接着性と基材 7 との剥離性が要求され、また、基材 7 が剥離された後は、体積ホログラム層 2 の保護層として機能する層である。そのため、基材 7 が剥離された後の体積ホログラム層に対する保護性の観点からは、ポリメチルメタクリレート等のメタクリル系樹脂を主バインダーとして用いるとよいが、その他、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、シリコン樹脂、塩化ゴム、カゼイン、各種界面活性剤、ワックス、金属化合物のうち 1 種または 2 種以上の混合物が使用される。特に、剥離性保護層は基材と転写層との間の剥離力が $1 \sim 100 \text{ gf/inch}$ (90° 剥離)、好ましくは $1 \sim 5 \text{ gf/inch}$ になるようにその材質等を適宜選択して形成するのが好ましい。この剥離性保護層はインキ化し塗布等の公知の方法によって基材上に形成することもでき、その厚みは、剥離力、箔切れ性、表面保護性を考慮すると $0.1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましい。

【 0 0 6 4 】

基材 7 は、剥離性保護層 6 上に積層され、一時的キャリアとして使用されるものであり、着色ホログラム転写箔が着色ヒートシール層側から被着体に熱ラミネートされた後に剥離されるものである。基材 7 としてはポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ弗化エチレン系フィルム、ポリ弗化ビニリデンフ

イルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレンービニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の樹脂フィルムが例示され、膜厚としては $2\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ である。

【0065】

以上、図1に基づき説明したが、基材7がフッ素系離型剤、シリコン系離型剤等により離型処理したものを使用する場合、また、基材7中に離型剤を含有させそれ自体剥離性としたものを使用する場合、さらには基材が剥離性を有しない場合であっても、基材を未硬化の体積ホログラム層に積層した後に体積ホログラム層自体の硬化により剥離性を生じる場合には剥離性保護層6は不要である。

【0066】

本発明の着色ホログラム転写箔は、種々な対象に貼ることができる。本発明の着色ホログラム転写箔は光の透過を抑制するように作成されることが多いが、着色ヒートシール層の着色濃度を低くすれば、下層を透過可能ともできるので、被着体が透明であるか不透明であるかは問わない。適用する対象としては、例えば、ガラス、プラスチック等の透明のものもしくは不透明なものが挙げられる。

【0067】

プラスチックとしては、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が例示されるが、上記した基材や体積ホログラム形成用の支持体フィルムとして挙げたプラスチックフィルムも被着体として使用できる。

【0068】

これらの素材からなる具体的な物品の例としては、例えば自動車、鉄道車両、船舶、もしくは航空機等の交通機関の窓、展望用窓、またはドア等がある。あるいは、建造物の窓、ドア、はめ殺しの窓、明かり採り窓等がある。また、上記のような交通機関においては、運転席、操縦席やその他の場所に備えられた計器類

やディスプレイの表面の透明ガラス、もしくは透明プラスチック板にも着色ホログラム転写箔を貼ることが出来る。同様な表示は、電気器具、時計、カメラ等の機器類にも種々の表示部分があり、必ずしも無色透明ではなく、非表示時には黒色のものもあるが、このようなものの表面にも着色ホログラム転写箔を貼ることができる。

【0069】

具体的に列挙すれば、上記の他に電卓、携帯可能なパソコン等や携帯可能な端末機器、携帯電話、IC録音機、CDプレーヤー、DVDプレーヤー、MDプレーヤー、ビデオテープレコーダー、各種オーディオ機器等の表示機能を有する機器類である。これらにおいては、着色ホログラム転写箔の着色濃度を下げるとよいが、非常に明るい表示であれば着色濃度を必ずしも下げなくても、非表示時にはホログラムのみが見えていて、表示をしている場合には表示が着色ホログラム転写箔を通して見えるようにすることもできる。これらに加えて、高級腕時計、宝飾品、貴金属、骨董品等、もしくはそれらのケース等には、着色ホログラム転写箔1の体積ホログラム層2の製造の困難性を利用して、真正品である旨の表示のために適用することも出来る。この場合、貼る対象が透明であってもよいが、不透明であってもよい。

【0070】

着色ホログラム転写箔1は、身分証明書、受験票の如きシート、またIDカードのようなカード、また、パスポートのような小冊子に貼ってもよく、また、防火、消毒もしくは防火等の保安、衛生上の等級を示す証書として、あるいはそのための処置を施した事の証書に使用するのに適している。このほか、従来、紙製の証書を貼って封印した用途であって、対象物品が透明で、かつ、ほぼ平板状か、または2次曲面であるものには、原則的に証書に置き換えての使用が可能である。

【0071】

さらに、着色ホログラム転写箔1を貼る対象としては、広く、紙、合成紙、合成樹脂、金属からなるフィルムやシート、あるいはガラス板等で出来た部分を持つ物品に用いることができる。また、体積ホログラムの持つ独特で立体が表現で

きる特性等を利用し、本や中綴じの週刊誌等の雑誌や、自動車等のガラス窓、プレミアム商品等に貼付するラベルとしても利用できる。従って、本発明においては、体積ホログラム層 2 のホログラム画像としては、上記した対象、用途、目的に合わせたデザインを施すことができ、必要な意味を表現する記号や文字を自由に含む事ができる。ホログラム画像自体は、実物の撮影以外にホログラム回折格子を計算で求めたり、デジタルカメラで取り込んだデジタル画像やコンピュータグラフィックスから得られる 2 次元あるいは 3 次元の画像データから、ホログラフィックステレオグラム技術等の適宜な手段により作成できる。

【 0 0 7 2 】

本発明の着色ホログラム転写箔 1 は、用途によって、予め、貼る対象やその部分の形状に合わせて切断しておくといよい。あるいは、剥離性シート 5 を伴うときは、剥離性シート 5 以外の部分を切り抜いておくことにより、大きいサイズや巻き取った形の着色ホログラム転写箔 1 から、所定の形状の個々のラベルを取り出して、貼る対象に適用することができる。このような加工は、打ち抜き加工によって行なえ、剥離性シート 5 以外の部分のみを打ち抜くには着色ホログラム転写箔 1 の上面側から、打ち抜き刃を剥離性シート 5 の厚み分を残したストロークにより上下動させればよい。

【 0 0 7 3 】

また、所定の形状の個々の着色ホログラム転写箔を残して、隣接する着色ホログラム転写箔との間の剥離性シート以外の各層を除去しておいてもよい。この場合、剥離性シートの境界部に、個々の着色ホログラム転写箔を分離可能とするミシン目を施しておいてもよい。

【 0 0 7 4 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

（実施例 1）

（ホログラム形成層を有する積層体 A）

P E T フィルム／ホログラム記録材料／剥離性 P E T フィルム（ HRF800x001 ; デュポン社製）を用意した。

【 0 0 7 5 】

(剥離性保護層を有する積層体B)

下記組成

- ・ポリメチルメタクリレート樹脂 (重量平均分子量 9 5 , 0 0 0)
 ・ ・ 9 6 . 7 重量部
- ・ポリエステル樹脂 (日本ポリウレタン (株) 製、重量平均分子量 1 5 0 0)
 ・ ・ 0 . 3 重量部
- ・ポリエチレンワックス (岐阜セラック (株) 製、重量平均分子量 8 0 0 0)
 ・ ・ 3 重量部

をメチルエチルケトンに溶解・分散させた後、PETフィルム上にグラビアコーターを使用して、乾燥膜厚 1 μ m の剥離性保護層を有する積層体を得た。

【 0 0 7 6 】

(無着色ヒートシール層を有する積層体C)

水系ヒートシール剤としてエチレン-酢酸ビニル共重合体 (中央理化 (株) 製「EC 1 7 0 0」6 0 重量部を、4 0 重量部の水に溶解した後、剥離性PETフィルム上に、グラビアコーターを使用して、乾燥膜厚 2 μ m の無着色ヒートシール層を有する積層体を得た。

【 0 0 7 7 】

(着色ヒートシール層を有する積層体D)

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (東洋モートン (株) 製「AD 1 7 9 0 - 1 5」4 5 重量部と着色剤として黒色染料 (日本化薬 (株) 製「カヤセットブラック K - R」) 5 重量部とを 5 0 重量部のトルエンに溶解した後、剥離性PETフィルム上にグラビアコーターを使用して、乾燥膜厚 2 μ m の着色ヒートシール層を有する積層体を得た。

【 0 0 7 8 】

ホログラム形成層を有する積層体Aに、5 1 4 n m の波長を有するレーザー光を用いてリップマンホログラムを記録し、1 0 0 $^{\circ}$ C、1 0 分加熱した。ホログラム記録した積層体Aにおける剥離性PETフィルムを剥離した後、その剥離面に、剥離性保護層を有する積層体Bにおける剥離性保護層面を 8 0 $^{\circ}$ C にて熱ラミネ

ートした。これにより、PETフィルム／剥離性保護層／体積ホログラム層／PETフィルムの積層体を得た。

【0079】

次に、高圧水銀灯を使用してこの積層体における体積ホログラムを定着処理した後、体積ホログラム層に接するPETフィルムを剥離し、その剥離面に無着色ヒートシール層を有する積層体Cにおける無着色ヒートシール層面を100℃にてラミネートし、その剥離性PETフィルムを剥離した。ついで、無着色ヒートシール層面にさらに着色ヒートシール層を有する積層体Dにおける着色ヒートシール層面を100℃にてラミネートした。

これにより、PETフィルム／剥離性保護層／体積ホログラム層／無着色ヒートシール層／着色ヒートシール層／剥離性PETフィルムの着色ホログラム転写箔を得た。

【0080】

(比較例1)

実施例1で作成したPETフィルム／剥離性保護層／体積ホログラム層／PETフィルムの積層体に、高圧水銀灯を使用してこの積層体における体積ホログラムを定着処理した後、体積ホログラム層に接するPETフィルムを剥離し、その剥離面に着色ヒートシール層を有する積層体Dにおいて、その着色ヒートシール層面を100℃にてラミネートした。

これにより、PETフィルム／剥離性保護層／体積ホログラム層／着色ヒートシール層／剥離性PETフィルムの着色ホログラム転写箔を得た。

【0081】

(染料移行性試験)

実施例1と比較1で得た着色ホログラム転写箔について、剥離性PETフィルムを剥離した後、120～140℃にて、塩ビカード上に積層し、剥離性保護層を表面に有する体積ホログラムを熱転写した。

【0082】

実施例1で得た着色ホログラム転写箔を使用したものは、背景とのコントラストが向上したことにより、ホログラム像が鮮明に観察できたが、比較例1で得た

着色ホログラム転写箔を使用したものは、転写直後または数時間後から着色したヒートシール層からの染料が体積ホログラム層に移行し、ホログラム像が非常に暗くなり、観察しづらいものとなった。

【0083】

(実施例2)

実施例1における無着色ヒートシール層における水系ヒートシール剤に代えて、三井化学(株)製「V-100」、「V-200」、中央理化学工業(株)製の「EC-1700」、「MC-3800」、「MC-4400」、「HA-1100」、中央理化学工業(株)製の「AC-3100」、DIC(株)製「AP-60LM」をそれぞれ同様に使用した以外は、実施例1同様にして着色ホログラム転写箔を作成し、同様に塩ビシートに転写したところ、背景とのコントラストが向上したことにより、ホログラム像が鮮明に観察できた。

【0084】

また、着色ヒートシール層における溶剤型ヒートシール剤に代えて、大日本インキ(株)製の「A-100Z-4」、「M-720AH」、「A-450A」、「A-928」を同様に使用した以外は、実施例1と同様にして着色ホログラム転写箔を作成し、同様に塩ビシートに転写したところ、背景とのコントラストが向上したことによりホログラム像が鮮明に観察できた。

【0085】

(比較例2)

実施例1で作成したPETフィルム／剥離性保護層／体積ホログラム層／PETフィルムの積層体に、高圧水銀灯を使用してこの積層体における体積ホログラムを定着処理した後、体積ホログラム層に接するPETフィルムを剥離し、その剥離面に下記のようにして調製した溶剤型ヒートシール剤からなる無着色ヒートシール層を有する積層体を使用し、そのヒートシール層面を100℃にてラミネートした。

【0086】

(無着色ヒートシール層を有する積層体)

エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂(大日本インキ(株)製「M-720AH」

） 8 0 重量部を、 2 0 重量部のメチルエチルケトンに溶解した後、剥離性 P E T フィルム上にグラビアコーターを使用して、乾燥膜厚 2 μ m の無着色ヒートシール層を有する積層体を得た。

【 0 0 8 7 】

次いで、この無着色ヒートシール層面にさらに実施例 1 で作成した着色ヒートシール層を有する積層体 D における着色ヒートシール層面を 1 0 0 $^{\circ}$ C にてラミネートした。

これにより、 P E T フィルム／剥離性保護層／体積ホログラム層／無着色ヒートシール層／着色ヒートシール層／剥離性 P E T フィルムの着色ホログラム転写箔を得た。

【 0 0 8 8 】

得られた着色ホログラム転写箔を使用し、同様に塩ビシートに転写したところ、転写直後または数時間後から着色したヒートシール層からの染料が体積ホログラム層に移行し、ホログラム像が非常に暗くなり観察しづらいものとなった。

【 0 0 8 9 】

【発明の効果】

本発明の着色ホログラム転写箔は、コントラストの高いホログラム画像を与え、しかも、着色されたヒートシール層における着色成分の体積ホログラム層への影響を防止できるものである。

【図面の簡単な説明】

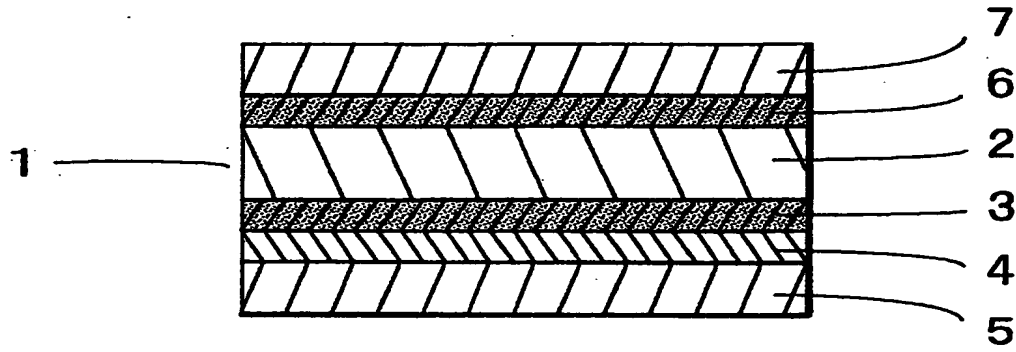
【図 1】 本発明の着色ホログラム転写箔の一例をその断面図で説明するための図である。

【符号の説明】

1 は着色ホログラム転写箔、 2 は体積ホログラム層、 3 は無着色ヒートシール層、 4 は着色ヒートシール層、 5 は剥離性シート、 6 は剥離性保護層、 7 は基材である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、コントラストの高いホログラム画像を与え、しかも、着色されたヒートシール層における着色成分の体積ホログラム層への影響を防止できる着色ホログラム転写箔の提供を課題とする。

【解決手段】 本発明の着色ホログラム転写箔は、上層から下層に向かって、基材、該基材と剥離可能に積層され、硬化した樹脂層内に体積ホログラムを有する体積ホログラム層、水性ヒートシール剤からなる無着色ヒートシール層、溶剤型ヒートシール剤からなる着色ヒートシール層とが順次積層されたことを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名 大日本印刷株式会社